

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**CURSO DE AGRONOMIA**

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL EM  
SUSPENSÃO AQUOSA DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$   
SINTETIZADO VIA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

**AURILÉIA PEREIRA DA SILVA**

**AREIA - PB**

**2015**

AURILÉIA PEREIRA DA SILVA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL EM SUSPENSÃO  
AQUOSA DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO VIA ANODIZAÇÃO  
ELETROQUÍMICA**

Trabalho apresentado ao Curso de Agronomia do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) – Campus II, como requisito básico para obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

**ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> LUCINA ROCHA SOUSA**

AREIA – PB

2015

Ficha Catalográfica Elaborada na Seção de Processos Técnicos da  
Biblioteca Setorial do CCA, UFPB, Campus II, Areia – PB.

S586d Silva, Auriléia Pereira da.

Degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em suspensão aquosa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizado via anodização eletroquímica / Auriléia Pereira da Silva. - Areia: UFPB/CCA, 2015.

51 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2015.

Bibliografia.

Orientadora: Lucina Rocha Sousa.

1. Poluentes orgânicos 2. Anatócio 3. *p*-Nitrofenol 4. Dióxido de Titânio I. Sousa, Lucina Rocha (Orientadora) II. Título.

UFPB/CCA

CDU: 504

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**CURSO DE AGRONOMIA**

**AURILÉIA PEREIRA DA SILVA**

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL EM SUSPENSÃO  
AQUOSA DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADO VIA ANODIZAÇÃO  
ELETROQUÍMICA

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucina Rocha Sousa – Orientador

---

Prof. Dr. José Luiz Rufino – Examinador

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dayse das Neves Moreira - Examinador

AREIA

12 DE MARÇO DE 2015

*A quem sempre esteve ao meu lado e me acolheu com  
todo amor do mundo: minha avó, Dona Siliu.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, autor da minha fé, por seu cuidado e amor.

Aos meus pais, Maria (*in memoriam*) e Geraldo, que me proporcionaram a melhor educação que podiam dar. À família por todo o carinho e ensinamentos a mim transmitidos.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucina Rocha Sousa pelo ensino constante, a dedicação intensa, a paciência exercitada, a credibilidade e a confiança depositadas em mim, pelos puxões de orelha e, sobretudo, pela amizade construída... Obrigada mesmo!

Ao Dr. Vegner Utuni por realizar as análises de Difractometria de Raios-X e por auxiliar na interpretação dos dados, além de toda a ajuda prestada.

Aos amigos que encontrei nesse Centro: Kalline e Carlinhos, amigos e colegas de laboratório; José Gomes (o Preto), Danilo, Roger, Ana Clara e Regina - os mais próximos-; e aos demais colegas da turma 2011.1, que tantos momentos bons me proporcionaram.

Aos professores que partilharam um pouco de seu conhecimento, em especial, o saudoso Dr. Heretiano Gurjão Filho. Ao professor Walter Esfrain Pereira pela contribuição na análise dos dados e interpretação estatística. Aos componentes da Banca Examinadora e, especialmente, ao Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana.

Aos amigos da vida toda: Raiane, Abraão Lemos, Adiel Lemos, Thamyres e Mônica Santos.

Ao Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE), onde pude realizar as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X dos pós de TiO<sub>2</sub> anodizados, e ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA), pela realização das análises de Difractometria de Raios-X dos pós anodizados. À DEGUSSA EVONIK, pela doação do pó de TiO<sub>2</sub> P25, material de referência.

A todos, muito obrigada!

### ***Mão no arado***

*Quem tem posto a mão no arado,  
Não pode mais olhar pra trás!  
Pois quem no arado põe a mão,  
Trabalho certo e perto, tem serviço e profissão.  
Lança a semente, espalha pelo chão;  
Planta em tua terra,  
Faz do teu trabalho tua guerra.  
Quem em Cristo põe a vida,  
Não pode mais olhar pra trás!  
Pois quem ao Mestre deu a mão  
Trabalho certo e perto, tem serviço e profissão.  
Prega a palavra, ensina ao teu redor;  
Mostra em tua vida,  
Faz das boas novas tua lida.*

**GRUPO LOGOS**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Fórmula estrutural do 4-nitrofenol. ....	15
<b>Figura 2:</b> Esquema das vias de reações de degradação do PNP.....	16
<b>Figura 3:</b> Fases cristalinas do $\text{TiO}_2$ : rutilo, anatase e brookita.....	17
<b>Figura 4:</b> Esquema adaptado da partícula de um semiconductor .....	19
<b>Figura 5:</b> Arranjo para síntese de $\text{TiO}_2$ em pó por anodização eletroquímica.....	26
<b>Figura 6:</b> Curva de calibração das soluções de PNP em meio aquoso .....	29
<b>Figura 7:</b> Interior da câmara de fotodegradação do PNP. ....	30
<b>Figura 8:</b> Imagens MEV-FEG dos pós anodizados .....	31
<b>Figura 9:</b> Composição química obtida por EDX dos pós anodizados .....	32
<b>Figura 10:</b> Difratogramas de raio-X do $\text{TiO}_2$ .....	34
<b>Figura 11:</b> Difratograma de raios-X do $\text{TiO}_2$ P25 DEGUSSA.....	35
<b>Figura 12:</b> Resíduo % de PNP .....	37
<b>Figura 13:</b> Adsorção % de PNP .....	38
<b>Figura 14:</b> Degradação % de PNP .....	39



## LISTA DE SIGLAS

**BC** – Banda de Condução

**BV** - Banda de Valência

**CETENE** – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

**EDX** – Energia Dispersiva de Raios-X

**DRX** – Difractometria de Raios-X

**INSA** – Instituto Nacional do Semiárido

**MEV/FEG** – Microscopia Eletrônica de Varredura com Feixe de Emissão de Campo (Field Emission Gun)

**PNP** – *p*-Nitrofenol (4-Nitrofenol)

**PO1E** - Pó 1 anodizado e seco em estufa (60 °C)

**PO1EF** – Pó 1 anodizado, seco em estufa (60 °C) e tratado termicamente em mufla (450 °C)

**PO1F** – Pó 1 anodizado e tratado termicamente em mufla (450 °C)

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de titânio

**UV** - Ultravioleta

**UV-vis** – Ultravioleta-visível

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Absorbâncias das soluções de PNP em meio aquoso.....	28
<b>Tabela 2:</b> Degradação % do PNP sob lâmpadas UV e fluorescente.....	36
<b>Tabela 3:</b> Eficiência da iluminação na fotocatalise de PNP catalisada por $\text{TiO}_2$ .....	40

## RESUMO

SILVA, Auriléia Pereira da. **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL EM SUSPENSÃO AQUOSA DE NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> SINTETIZADO VIA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – CCA/UFPB, Areia, 2015. Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Lucina Rocha Sousa.

O 4-nitrofenol (PNP) é um poluente orgânico que representa risco significativo para a saúde pública e ambiental, devido ao seu potencial bioacumulativo, além de ser considerado mutagênico e carcinogênico. Uma vez que o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) promove a oxidação de poluentes orgânicos, objetivou-se preparar pós de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados a fim de avaliar os efeitos da secagem (PO1E) ou tratamento térmico (PO1EF e PO1F) na melhoria de sua capacidade fotocatalítica visando a decomposição do PNP. O procedimento experimental foi realizado em duas etapas: síntese dos pós de TiO<sub>2</sub> e caracterização de sua atividade fotocatalítica na presença de luz UV, luz fluorescente e na ausência de luz na decomposição do PNP. A caracterização morfológica e química do pó foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Feixe de Emissão de Campo (MEV/FEG) acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A caracterização estrutural foi obtida por Difratometria de Raios-X (DRX). Para os ensaios de fotocatalise foram preparadas soluções de PNP em meio aquoso com concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>. Um espectrofotômetro UV-vis foi utilizado para se estabelecer os limites máximo e mínimo da absorbância (%) medidas a 405 nm. Os pós apresentaram-se como partículas nanométricas aglomeradas formando uma estrutura porosa, mostrando-se mais sinterizados após o tratamento térmico 450°C/1h. Os pós apresentaram-se na fase anatásio, com estruturas nanométricas de ~ 50 nm de comprimento e estruturas micrométricas de tamanhos variados (0,2 a 50 µm). A radiação UV foi 3 vezes mais eficiente que a luz fluorescente na decomposição do PNP, sendo o P25 (referência) o melhor catalisador em ambos os casos. Entre os pós anodizados, o PO1E foi o mais promissor na decomposição do PNP. O PO1F foi o material com melhor capacidade adsortiva entre os pós analisados.

**Palavras-chave:** Anatásio, *p*-Nitrofenol, Dióxido de Titânio.

## ABSTRACT

SILVA, Auriléia Pereira da. **PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL IN TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES AQUEOUS SUSPENSION SINTHETIZED BY ELECTROCHEMICAL ANODIZATION**. Course's Completion Work (Undergraduate in Agronomy) – CCA/UFPB, Areia, 2015. Orientation: Prof. Dr. Lucina Rocha Sousa

4-Nitrophenol (PNP) is an organic pollutant that poses significant risk to the public and environment, due to their bioaccumulative potential health risk, and mutagenicity or carcinogenicity. Since titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) promotes the oxidation of organic pollutants, TiO<sub>2</sub> nanostructured powders were prepared to evaluate the effects of drying (PO1E) or heat treatment (PO1EF and PO1F) to improve their ability to PNP photocatalytic decomposition. The experimental procedure was performed in two stages: TiO<sub>2</sub> powders synthesis and their photocatalytic activity characterization under UV, fluorescent light and in absence of light to PNP decomposition. Powder morphological and chemical characterization were performed using Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun (SEM-FEG) coupled to Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Structural characterization was obtained by XRD (X-ray Diffraction). For photocatalysis tests, PNP aqueous solutions at concentration of 25mg L<sup>-1</sup> were prepared. UV-vis spectrophotometer was used to establish the maximum and minimum absorbance (%) limits measured at 405 nm. The powders were present as agglomerated nanosized particles to form a porous structure, being sintered after heat treatment at 450 °C/1 h. All anodized powders were in the anatase phase, with nanometric sizes ~ 50 nm and varyin micron sizes between 0,2 and 50 micrometers. UV illumination was three times more efficient than fluorescent light in PNP decomposition, and P25 catalyst (reference material) the better in both cases. Among anodized powders, PO1E was most promising in PNP decomposition. PO1EF presented the better adsorptive capacity between analyzed powders.

**Keywords:** Anatase, *p*-Nitrophenol, Titanium dioxide.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	12
<b>2 OBJETIVOS</b>	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>	15
3.1 O 4-NITROFENOL (PNP)	15
3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO TiO <sub>2</sub>	17
3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> EM PÓ	17
3.4 PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO TiO <sub>2</sub> /UV	19
3.5 TiO <sub>2</sub> COMO FOTOCATALIZADOR UV	21
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	23
4.1 MATERIAIS	24
4.1.1 Reagentes empregados	24
4.2 MÉTODOS	25
4.2.1 Síntese de TiO <sub>2</sub> em pó por anodização eletroquímica	25
4.2.2 Caracterização por MEV-FEG com EDX acoplado	26
4.2.3 Caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX)	27
4.2.4 Quantificação do PNP por espectrofotometria UV-vis	28
4.2.5 Caracterização fotocatalítica do TiO <sub>2</sub>	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV-FEG COM EDX ACOPLADO	31
5.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX	33
5.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA E ADSORTIVA DO TiO <sub>2</sub>	35
<b>6 CONCLUSÃO</b>	41
<b>REFERÊNCIAS</b>	42
<b>APÊNDICE</b>	46

## 1 INTRODUÇÃO

O 4-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ), utilizado na fabricação de herbicidas, inseticidas e na indústria farmacêutica, está presente na lista dos compostos considerados poluentes tóxicos prioritários por causar danos à saúde humana e ambiental (EPA, 1980; SHAOQING; JUN; JIANLONG, 2010).

A contaminação de solos e águas por poluentes orgânicos é um problema que vem crescendo em todo o mundo devido, principalmente, às atividades agropecuárias. Com o intuito de aumentar a produtividade, um volume muito grande de agrotóxicos tem sido depositado direta ou indiretamente no solo e carregado ou lixiviado para as águas superficiais e subterrâneas (KATAOKA, 2011).

Vários métodos vêm sendo empregados para a descontaminação da água e do solo contendo poluentes químicos tóxicos ou nocivos ao homem e/ ou à biota e que são resultantes de atividades antropogênicas. Há diferentes abordagens empregadas que utilizam organismos vivos bem como fenômenos físicos e químicos que promovem a absorção, decomposição e/ou degradação destes poluentes (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013).

A fotocatalise heterogênea tem se revelado uma técnica muito promissora para oxidação de poluentes orgânicos, sendo o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) o semicondutor mais empregado como catalisador (ZIOILLI; JARDIM, 1998). Limitações quanto ao uso da radiação visível, bem como a capacidade deste semicondutor atuar na região do ultravioleta tem conduzido os pesquisadores a modificar a composição, a morfologia e a estrutura do  $TiO_2$  por meio de novas rotas de síntese de nanoestruturas e pelo emprego de tratamentos pós-anodização, sejam estes térmicos e/ou químicos (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013). Existem diferentes processos que podem ser empregados para a síntese de nanoestruturas, destacando-se a síntese eletroquímica devido a sua reprodutibilidade, praticidade e baixo custo (GUPTA; TRIPATHI, 2012).

A síntese eletroquímica tem permitido a obtenção de pós com diversos tipos de nanoestruturas como nanopartículas, nanoanéis, nanofios, nanobastões, entre outras. Os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  podem ser sintetizados em eletrólitos aquosos, ácidos ou básicos. Tratamentos térmicos, pós-anodização, dependendo da temperatura provocam o aumento da proporção da fase anatásio e, conseqüentemente, promovem o aumento da atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  na decomposição de poluentes orgânicos (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Neste trabalho, buscou-se sintetizar pós de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturados, através do método da anodização eletroquímica, e aplicá-los no processo de fotocatalise heterogênea, a fim de testar os efeitos da secagem e do tratamento térmico na degradação da molécula 4-nitrofenol.

...

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em suspensão aquosa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em pó sintetizado por anodização eletroquímica

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o  $\text{TiO}_2$  em forma de pó pelo método de anodização eletroquímica em meio aquoso;
- Avaliar o efeito da secagem e/ou tratamento térmico na estrutura, morfologia e composição química dos pós anodizados;
- Avaliar o efeito da radiação UV e da luz fluorescente sobre a atividade fotocatalítica dos pós anodizados, bem como da adsorção na ausência de luz.

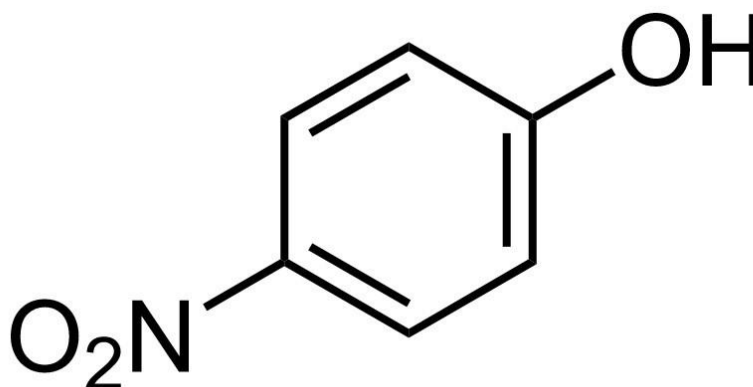


### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 O 4-NITROFENOL (PNP)

O 4-nitrofenol (FIGURA 1) do inglês, *p*-nitrophenol, abreviado como PNP é utilizado como matéria-prima, na indústria química, para a fabricação de pesticidas, herbicidas, corantes sintéticos e produtos farmacêuticos, e para o tratamento de couro; o que denota sua grande importância em termos de contaminação ambiental (EPA, 1980).

É um poluente capaz de provocar distúrbios no sangue, irritação nos olhos e na pele, danos aos rins e fígado, e pode causar ainda envenenamento e danos ao sistema nervoso central de seres humanos e animais (SHAOQING; JUN; JIANLONG, 2010).



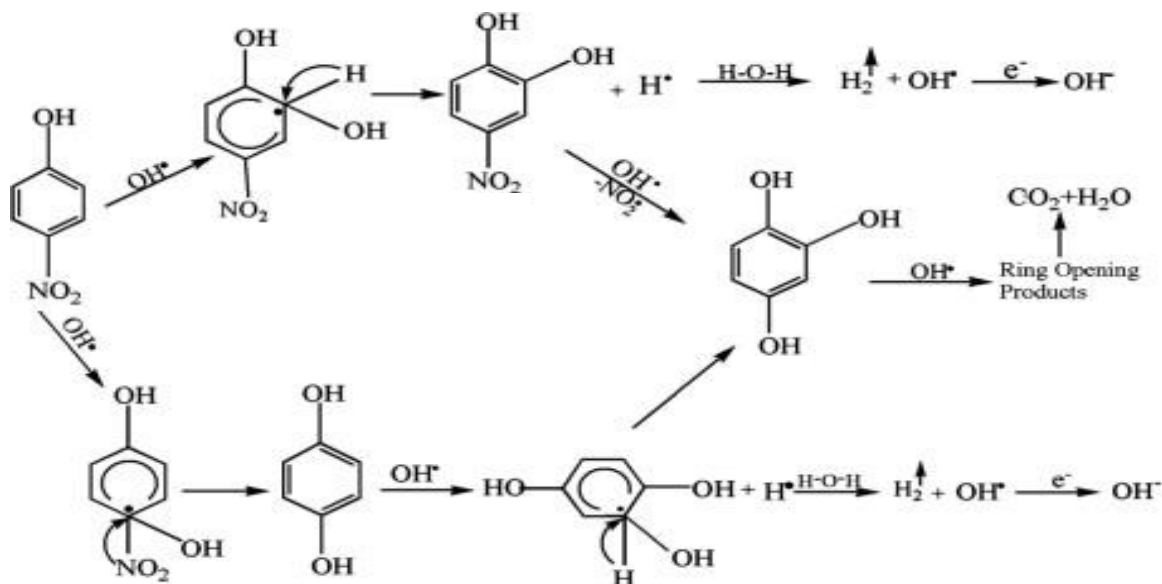
**Figura 1.** Fórmula estrutural do 4-nitrofenol.

Devido a sua elevada solubilidade e estabilidade em água, o 4-nitrofenol pode ser encontrado em efluentes industriais e agrícolas, o que representa um risco significativo para a saúde pública e ambiental, devido ao seu potencial

bioacumulativo na cadeia alimentar, além de ser mutagênico e carcinogênico (SHAOQING; JUN; JIANLONG, 2010).

Ahn *et al.* (2007) investigaram a degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol, na presença de  $\text{TiO}_2$  modificado com arginina, sob diferentes condições de pH e encontraram subprodutos como 4-aminofenol, 4-nitrocatecol, hidroquinona e benzoquinona. Estes produtos intermediários também foram identificados por Yang *et al.* (2010) e Feng *et al.* (2013) quando estudaram a eficiência fotocatalítica de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  carregados com  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CdTe}$ , respectivamente. López *et al.* (2011) reportaram que o 4-nitrofenol se converte em 4-benzoquinona, em seguida o anel aromático se abre e gera ácido maléico e, este reage para gerar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  e água.

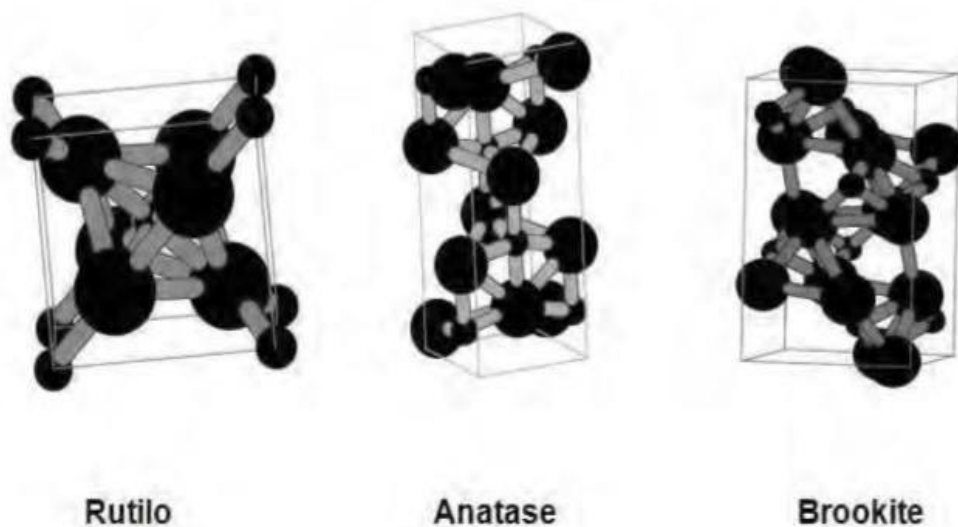
Feng *et al.* (2013) esquematizaram uma possível via de reação de degradação para o 4-nitrofenol, baseada em estudos anteriores (FIGURA 2).



**Figura 2:** Esquema das vias de reações de degradação do PNP. **Fonte:** Feng *et al.*, 2013.

### 3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  é um óxido polimorfo, isto é, apresenta várias fases cristalinas. Suas principais fases são o anatásio (tetragonal), o rutilo (tetragonal) e a brookita (ortorrômbica) (KATAOKA, 2011), Figura 3.



**Figura 3:** Fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : rutilo, anatase e brookita. **Legenda:** Ti (●) e O (○).  
**Fonte:** Kataoka, 2011.

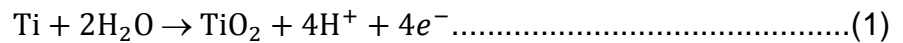
A fase rutilo é normalmente encontrada na forma mineral, pois é a fase mais estável, formada sob altas temperaturas, já as fases anatásio e brookita são menos estáveis (KATAOKA, 2011).

### 3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ EM PÓ

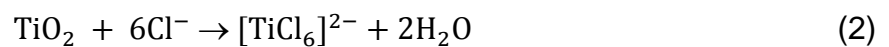
Desde que Zwillling *et al.* (1999) prepararam nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sobre folhas de Ti por anodização eletroquímica em ácido fluorídrico, vários estudiosos tem investigado a fabricação destes nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e, recentemente, Fahim e Sekino

(2009) conseguiram produzir nanotubos de  $\text{TiO}_2$  em pó através da anodização de dissolução rápida.

De acordo com Fahim e Sekino (2009), inicialmente o titânio oxida para formar uma camada compacta de  $\text{TiO}_2$  via reação no anodo:



O mecanismo de formação do pite (poro) se deve aos íons cloreto de acordo com a seguinte equação:



Uma rápida evolução de hidrogênio no catodo é observada com grande borbulhamento na célula devido reação no catodo:



Li *et al.* (2011) obtiveram várias nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , tais como nanoanéis e nanobastões que foram sintetizadas em condições diferentes através de anodização potencioestática de titânio em pó. Segundo os autores, a morfologia das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  pode ser facilmente modificada pela variação do potencial aplicado e um mecanismo de possível formação foi sugerido com base na evolução da forma das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  observados por MEV-FEG. O potencial aplicado é de crucial importância na formação de várias nanoestruturas.

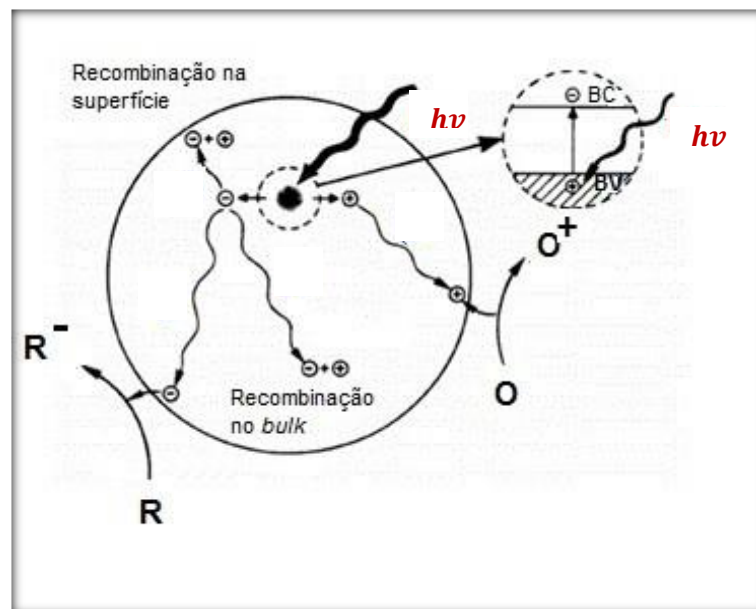
Em suma, existem vários métodos de síntese do  $\text{TiO}_2$  que pode ser obtido na forma de pó ou filmes finos. Gupta e Tripathi (2012) revisaram a síntese de  $\text{TiO}_2$  por diversas rotas e destacaram a via úmida como um dos métodos de síntese mais convenientes e utilizado por apresentar a vantagem de permitir o controle sobre a estequiometria, a produção de materiais homogêneos, a formação de formas complexas, além da preparação de materiais compósitos. No entanto, ressaltam que podem existir algumas desvantagens, tais como precursores caros, longos tempos de processamento, bem como a presença de carbono como impureza. As técnicas de produção físicas (térmica, *sputtering*, etc.), embora “ambientalmente corretas”,

são limitadas pelo tamanho das amostras produzidas que não é suficiente para uma produção em grande escala (GUPTA, TRIPATHI, 2012).

### 3.4 PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Serpone e Emeline (2002) definiram a fotocatalise como a aceleração de uma fotorreação pela ação de um catalisador.

De acordo com Zioli e Jardim (1998) a fotocatalise é um processo no qual a reação de degradação é catalisada, neste caso, por um semicondutor e envolve a fotoexcitação de partículas do semicondutor por radiação UV ( $h\nu$ ) fazendo com que um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) seja transferido para a banda de condução (BC), resultando na criação de vacâncias ( $h^+$ ) na BV e elétrons na BC (FIGURA 4).



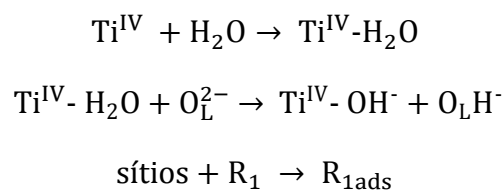
**Figura 4:** Esquema adaptado da partícula de um semicondutor. **Fonte:** Zioli e Jardim, 1998.

O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido sua elevada atividade fotocatalítica e por ser biologicamente inerte. A atividade fotocatalítica e o

mecanismo de reação do  $\text{TiO}_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. As fases cristalinas presentes vão variar com o pré-tratamento e o método de preparação do  $\text{TiO}_2$ , obtendo-se partículas com estruturas anatásio e/ou rutilo. A forma anatásio é preferencialmente usada por ser considerada fotoativa, enquanto que a forma rutilo é menos fotoativa ou apresenta atividade seletiva com alguns substratos (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Zioli e Jardim (1998) sumarizaram as principais etapas propostas do mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador e que se seguem:

**Equação 4:** Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o  $\text{TiO}_2$  como exemplo)

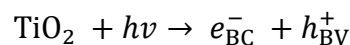


onde:

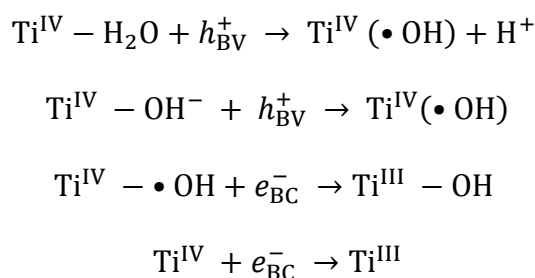
$\text{R}_1$  é um substrato,

$\text{O}_\text{L}^{2-}$  = oxigênio do retículo do  $\text{TiO}_2$ .

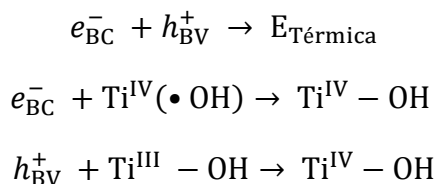
**Equação 5:** Excitação do semicondutor



**Equação 6:** Manutenção das cargas



### Equação 7: Recombinação das cargas



O princípio da fotocatalise é iniciar pelo semicondutor puro e isolado para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

### 3.5 TiO<sub>2</sub> COMO FOTOCATALIZADOR UV

Segundo Silva, Lansarin e Moro (2013), apesar das inúmeras vantagens apresentadas pelo TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador, o seu *band gap* em torno de 3,2 eV o torna eficaz em radiações de até 385 nm, mas inviabiliza a sua utilização sob radiação visível. Neste sentido, vários estudos tem utilizado a dopagem com metais como estratégia para melhorar a atividade fotocatalítica na região do visível. Contudo, nem sempre a modificação do *band gap* para melhorar a absorção na região do visível garante melhor desempenho fotocatalítico, pois outros fatores como a estrutura e a morfologia, além de tratamentos realizados após a síntese, como o pH de lavagem e a temperatura de calcinação, também têm ação sobre a fotocatalise, mas não são muito explorados.

Wang *et al.* (2009) melhoraram a atividade fotoeletrocatalítica do TiO<sub>2</sub> na luz visível ao modificar a superfície dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> anodizados eletroquimicamente por imersão em solução aquosa de ácido salicílico. A aplicação de corrente conforme Ojani *et al.* (2013) melhora consideravelmente, cerca de 3 vezes, a eficiência do processo de degradação comparando-se a fotoeletrocatalise com a fotocatalise considerando 3-nitrofenol sob luz UV. Este estudo também avaliou os efeitos do pH da solução e potencial aplicado na eficiência de degradação e os resultados mostraram que o pH ideal para a degradação é igual 4,00 e o potencial ótimo é de 1,2 V vs. Ag | AgCl | KCl (3M), como eletrodo de referência. A

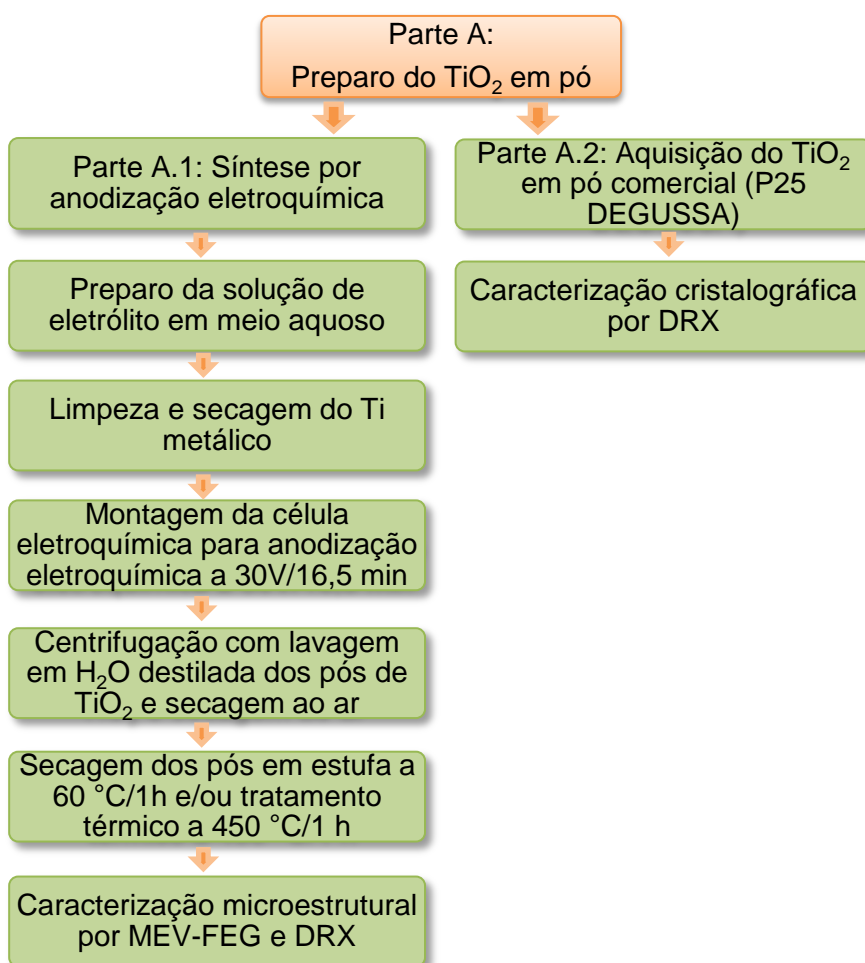
eficiência na remoção do fenol sob radiação UV atingiu 100% após 4 horas de experimento ao se utilizar nanotubos hetero-nanoestruturados de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  pelo método de deposição eletroquímica durante a anodização de chapa de Ti para a degradação de fenol pelo processo fotoeletro-Fento constituindo um material promissor para a combater a poluição, segundo Cong *et al.* (2012).

Islam *et al.* (2014) observaram que as doses de  $\text{TiO}_2$  e a concentração inicial do 4-nitrofenol tem efeito significativo sobre a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  em presença de luz UV (254 nm). A taxa de degradação fotocatalítica do 4-nitrofenol foi melhorada com o aumento da dose de  $\text{TiO}_2$  até um valor máximo de 0,4 g/100 mL a pH 3 e reduzida com o aumento da concentração de 4-nitrofenol. Observaram, ainda, que a adição de íons de Cu (II), até o máximo de  $1 \times 10^{-5}$  M, aumenta a degradação, mas o excesso ( $1 \times 10^{-3}$  M) diminui. A concentração de íons de hidrogênio aumentou continuamente durante a fotodegradação sugerindo mineralização de 4-nitrofenol.

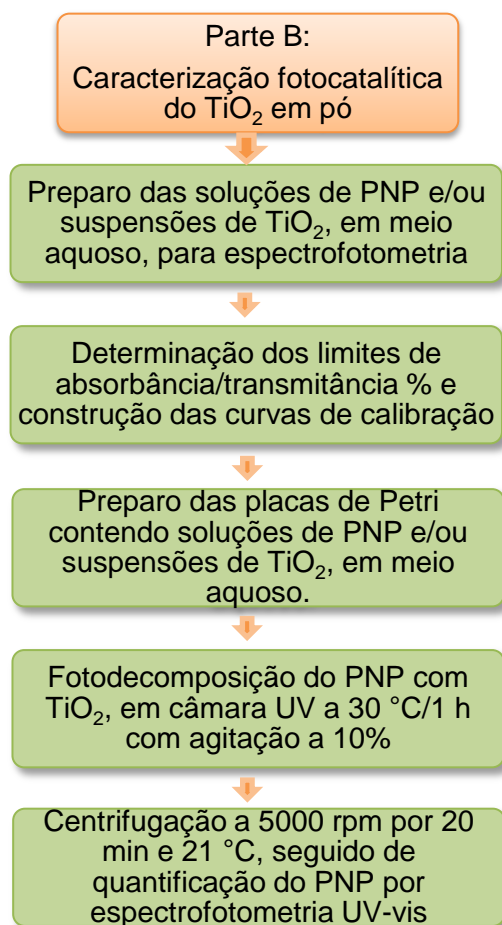


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas são apresentadas nos fluxogramas 1 e 2 que contêm as principais etapas do procedimento experimental, relativo ao preparo dos pós de  $\text{TiO}_2$ , à caracterização microestrutural e química, e de sua atividade fotocatalítica, respectivamente.



**Fluxograma 1:** Principais etapas de preparo dos pós de  $\text{TiO}_2$ .



**Fluxograma 2:** Caracterização fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  em pó pelo estudo cinético da degradação do PNP.

## 4.1 MATERIAIS

### 4.1.1 Reagentes empregados

Foram utilizados: acetona P.A. Vetec (99,5%), 2-propanol P.A. Isofar (99,5%), metanol P.A. Dinâmica (99,8%), cloreto de sódio (NaCl) P.A. Vetec (99%), di-hidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) P.A. Vetec (98,5%), 4-nitrofenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) P.A. Merck, titânio comercialmente puro (Ti c.p.) grau II Tibras em placas e  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa Evonik em pó, todos utilizados sem purificação prévia.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Síntese de $\text{TiO}_2$ em pó por anodização eletroquímica

A anodização é um processo de síntese eletroquímica que oferece uma abordagem versátil e baixa temperatura para produzir filmes finos sobre a superfície de um metal. Variando os parâmetros de eletrólise como potencial, densidade de corrente, temperatura e pH, pode-se facilmente controlar os estados característicos dos filmes (GUPTA; TRIPATHI, 2012). Anodização é um processo físico que consiste na criação de uma camada de óxido sobre um metal imerso em eletrólito, mediante a passagem de corrente elétrica que gera uma quantidade de energia capaz de remover elétrons dos orbitais mais próximos ao núcleo. Neste processo, o metal a ser transformado em óxido é o anodo, o catodo pode ser de mesmo material que o anodo ou outro metal. Apenas alguns metais apresentam o crescimento de uma camada de óxido passivo, como é o caso do titânio e outros, como alumínio e tântalo. O eletrólito pode ser aquoso, ácido ou básico e a área exposta do catodo deve ser suficiente para cobrir a área a ser anodizada, para que o filme seja uniforme (BONATTO, 2009).

Para este estudo, as placas de Ti foram adquiridas na forma de Ti c.p. (comercialmente puro) grau II, limpas com acetona, 2-propanol e metanol, secas ao ar, envolvidas em filme PVC e armazenadas. A célula eletroquímica foi constituída por dois eletrodos de Ti, sendo um anodo ( $6 \text{ cm}^2$ ) e um catodo ( $16 \text{ cm}^2$ ). A fonte de alimentação, marca EA modelo PS2032-050, foi utilizada no modo potencioestático, empregando-se os seguintes parâmetros: 30V/16,5 min, 60 mL de eletrólito constituído por NaCl 0,3 M tamponado com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  0,3 M em meio aquoso e à temperatura ambiente (FAHIM e SEKINO, 2009). Após este processo, o eletrodo foi raspado delicadamente com uma espátula de aço inoxidável para remoção do pó que juntamente ao da solução foi lavado com água destilada. Durante a lavagem foi utilizada centrífuga, FANEM EXCELSA BABY II, a 1200 rpm/5 min por 3 vezes. Por fim, o pó foi submetido à secagem em estufa, marca QUIMIS 316B12, a  $60^\circ\text{C}/1 \text{ h}$  ou

tratado termicamente em mufla, marca JUNG J200, a 450 °C/1 h. A amostra foi resfriada ao ar.



**Figura 5:** Arranjo para síntese de  $\text{TiO}_2$  em pó por anodização eletroquímica.

#### 4.2.2 Caracterização por MEV-FEG com EDX acoplado

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica de caracterização microestrutural onde há um bombardeamento de um fino feixe de elétrons que interage com a amostra gerando uma série de sinais. No MEV os sinais mais relevantes são aqueles dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados. Estes sinais são utilizados para caracterizar a estrutura, a superfície, a cristalografia etc. (KATAOKA, 2011).

Qualquer sólido pode ser analisado por MEV desde que permita a condutividade elétrica. Assim, amostras não condutoras devem sofrer leve metalização para, então, serem analisadas. A caracterização química da amostra pode ser efetuada no MEV quando este é acoplado à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X. Neste caso, a amostra interage com partículas carregadas e emite raios-X característicos de cada elemento que compõe a amostra (SALES, 2009).

Esta técnica foi utilizada para caracterizar a morfologia e composição química dos pós. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura com Feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG) acoplado à Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), no CETENE – Recife – PE. O equipamento da marca FEI, modelo QUANTA 200 FEG, foi utilizado com potência de feixe 20 keV. Para as análises, os pós de  $\text{TiO}_2$  foram depositados sobre fita condutora de carbono.

#### 4.2.3 Caracterização por Difratometria de Raios-X (DRX)

Esta técnica de caracterização é empregada para análise da estrutura de um material cristalino, bem como a sua identificação química. Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas do material, ocorre o espalhamento desses raios em todas as direções. Esses raios espalhados podem sofrer interferências construtivas (difração) ou destrutivas. Nesta técnica, os raios difratados são detectados pelo equipamento, e através dos picos dos ângulos de difração é possível determinar a estrutura do material.

Para ocorrer difração são necessárias as seguintes condições:

- 1- O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser o mesmo que o comprimento de onda da radiação.
- 2- Os centros de espalhamento devem estar regularmente distribuídos em um arranjo regular (KATAOKA, 2011).

No presente trabalho as análises por Difratometria de Raios-X foram efetuadas a fim de determinar a estrutura dos óxidos sintetizados. Utilizou-se Difratometro D2-Phaser Bruker, com radiação foi de  $1,54060 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_1$  do cobre. As análises ocorreram no INSA – Campina Grande – PB.

#### 4.2.4 Quantificação do PNP por espectrofotometria UV-vis

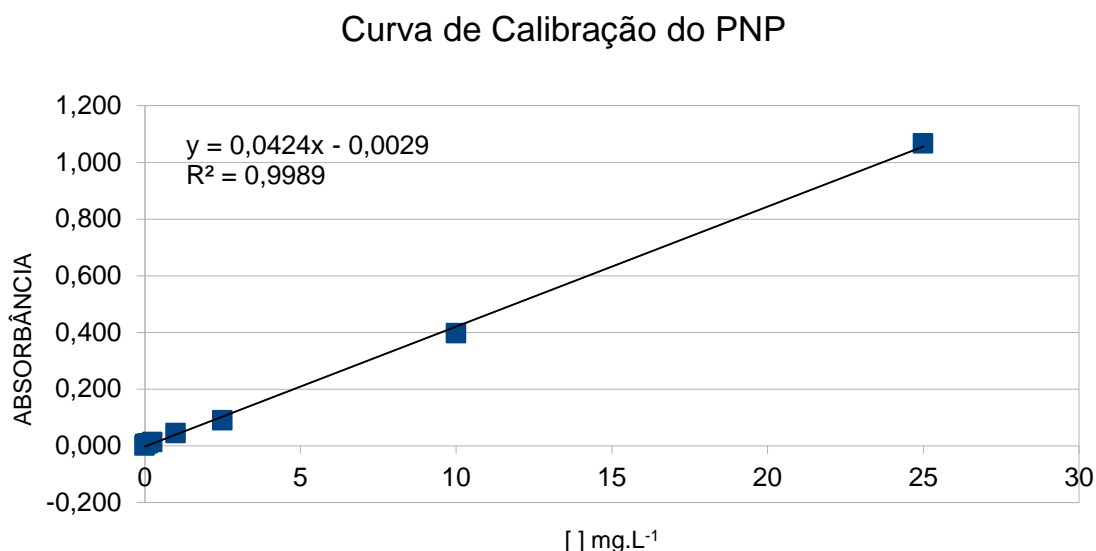
A espectrofotometria é uma técnica que utiliza a luz na região do visível, do ultravioleta e do infravermelho para provocar a excitação dos elétrons de um átomo ou molécula. Em seguida, ocorre a promoção de elétrons presentes em um orbital molecular ou atômico de baixa energia para um orbital de maior energia. Ao retornar aos orbitais de menor energia, os elétrons emitem uma energia que é absorvida em um determinado comprimento de onda. Cada elemento absorve fótons em determinado comprimento de onda característico. A energia do fóton  $h$  deve ser igual à diferença de energia entre os dois orbitais (SKOOG *et al.*, 2005).

Para os ensaios de fotocatalise foram preparadas soluções de PNP em meio aquoso a 21°C com concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> para se estabelecerem os limites máximo e mínimo da absorbância (%), bem como a curva de calibração, medidas realizadas por espectrofotometria no comprimento de onda de 405 nm, em espectrofotômetro UV-vis FEMTO CIRRUS 80 MB. Para a curva de calibração, foram preparadas diluições a partir da solução mãe para concentrações de 0,025 a 25 mg L<sup>-1</sup>. As alíquotas utilizadas para a quantificação espectrofotométrica foram de 3000 µL transferidos para uma cubeta de quartzo e caminho ótico de 10 mm.

A seguir, são apresentadas a Tabela 1 e a Figura 6 contendo, respectivamente, as absorbâncias das soluções de PNP preparadas em diferentes concentrações, bem como a curva de calibração correspondente.

**Tabela 1:** Absorbâncias das soluções de PNP em meio aquoso com concentrações de 0,025 a 2,5 mg.L<sup>-1</sup> medidas por espectrofotometria a 405 nm.

PNP mg L <sup>-1</sup>	ABSORBÂNCIA
0,025	0,006
0,1	0,008
0,25	0,013
1	0,044
2,5	0,089
10	0,397
25	1,067



**Figura 6:** Curva de calibração das soluções de PNP em meio aquoso com concentrações de 0,025 a 2,5  $\text{mg L}^{-1}$ , absorbâncias medidas por espectrofotometria no comprimento de onda de 405 nm.

#### 4.2.5 Caracterização fotocatalítica do $\text{TiO}_2$

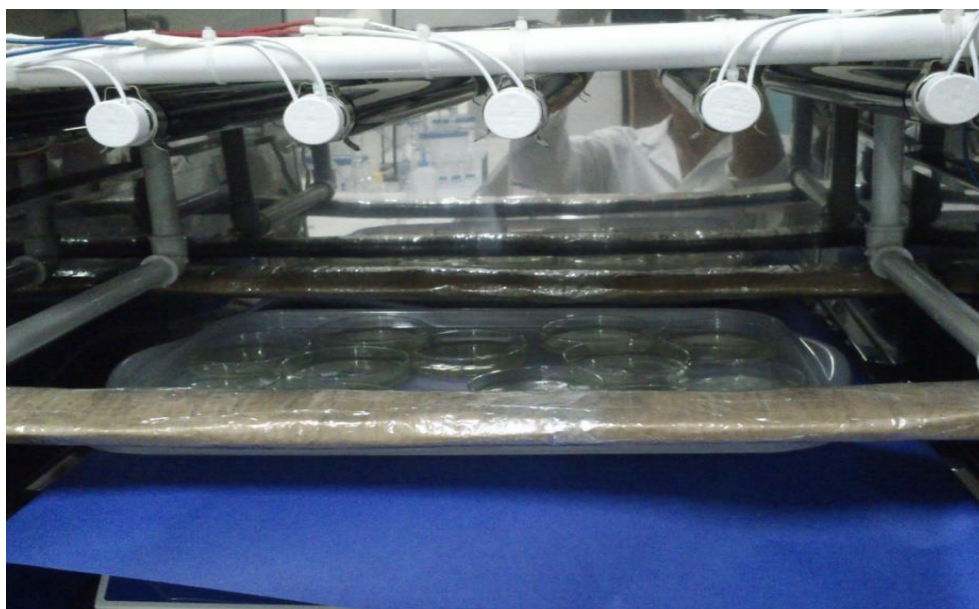
O teste de quantificação do PNP constou de 5 tratamentos sob luz UV, luz fluorescente ou no escuro (PNP 25  $\text{mg L}^{-1}$  sem  $\text{TiO}_2$ , e com 5,0 mg de  $\text{TiO}_2$ , BPO1E, BPO1F, BPO1EF e BP25), com 3 repetições e 5 brancos sob luz UV ( $\text{H}_2\text{O}$  destilada sem pó e  $\text{H}_2\text{O}$  destilada com 5,0 mg de  $\text{TiO}_2$ : PO1E, PO1F, PO1EF e P25), com 2 repetições. Este foi dividido em três etapas, segundo o número máximo de placas submetidas à agitação comportado na câmara. A ordem dos tratamentos foi sorteada e os testes realizados no período de 3 dias.

As placas de Petri foram preparadas contendo 10 mL de PNP 25  $\text{mg L}^{-1}$  em 5,0 mg de  $\text{TiO}_2$  e levadas à câmara de fotodegradação, que foi montada em uma estufa de secagem com paredes de aço inoxidável, marca Nova Ética. Foi montado um conjunto de 6 lâmpadas UVC Silvania F15WQT8 Blacklight Blue ou lâmpadas Silvania 15W Branca, em ambos os casos distadas de 6 cm entre si e posicionadas a 20 cm das placas de Petri. O sistema foi mantido em temperatura média de 28 °C durante 1 h, dependendo do tipo e/ou presença de radiação. Para a agitação das soluções foi utilizado agitador magnético TECNAL, TE-0851, com 10% de agitação.

Em seguida, o conteúdo das placas foi centrifugado na Centrífuga Refrigerada SL-701 SOLAB a 6000 rpm/20 min/21 °C e então seguiu-se a medição da absorbância (%) utilizando Espectrofotômetro UV-vis Femto Cirrus80MB. O comprimento de onda ( $\lambda$ ) selecionado foi de 405 nm.

A temperatura na câmara foi monitorada durante todo o experimento, com média de 29 °C sob radiação UV, dada a maior energia associada ao comprimento de onda da radiação UV, e a temperatura média de 27 °C em luz fluorescente e no escuro.

A Figura 7 apresenta a câmara de fotodegradação com as placas antes dos testes de degradação.



**Figura 7:** Interior da câmara de fotodegradação.

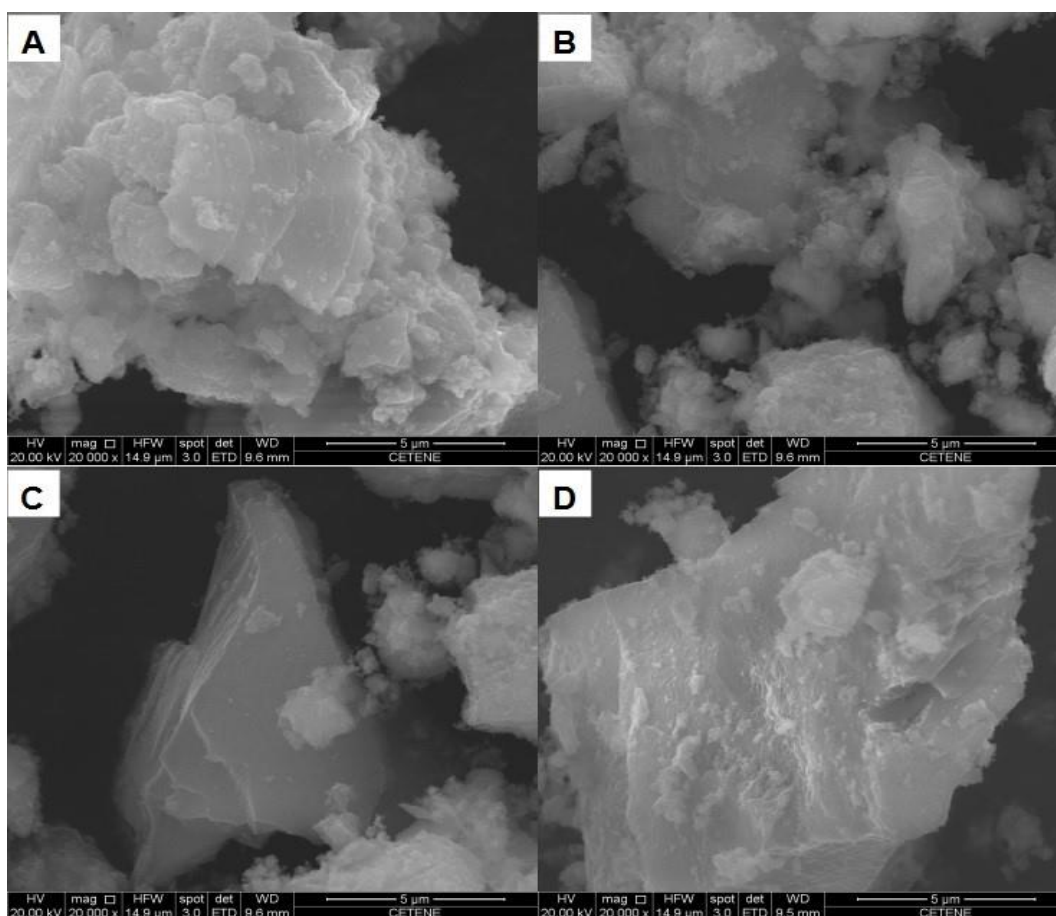


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO POR MEV-FEG COM EDX ACOPLADO

As amostras de  $\text{TiO}_2$  em pó, sintetizado por anodização eletroquímica e após os tratamentos em estufa a  $60^\circ\text{C}/1\text{ h}$  (PO1E), mufla a  $450^\circ\text{C}/1\text{ h}$  (PO1EF) e em estufa a  $60^\circ\text{C}/1\text{ h}$ , seguido de mufla a  $450^\circ\text{C}/1\text{ h}$  (PO1EF), foram maceradas para, então, serem submetidas às caracterizações por MEV-FEG com EDX acoplado, DRX e aos testes de Avaliação das Propriedades Fotocatalíticas.

A caracterização morfológica dos pós de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por anodização eletroquímica é apresentada na Figura 8.

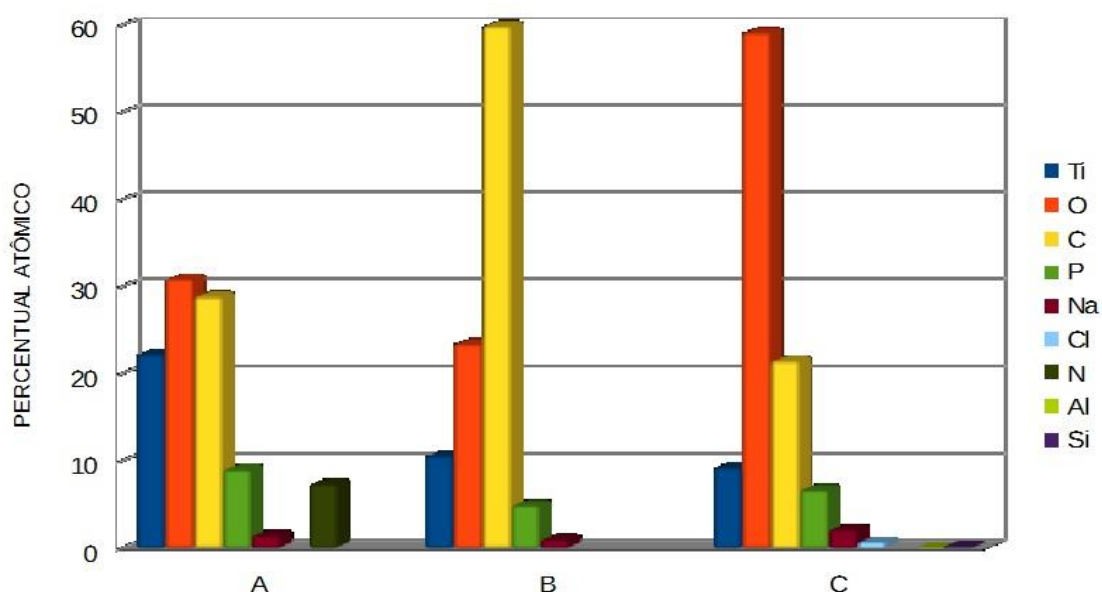


**Figura 8:** Imagens MEV-FEG do  $\text{TiO}_2$  em pó sintetizado por anodização eletroquímica nos diversos tratamentos e na magnitude 20.000x: (A) PO1E; (B e C) PO1F; e (D) PO1EF.

O PO1E, (FIGURA 8A) apresenta partículas micrométricas com uma estrutura de camadas, enquanto os demais pós, PO1F e PO1EF, apresentam partículas micrométricas sinterizadas de tamanhos variados (FIGURAS 8B, C e D). Em todos os pós também são visualizadas partículas e agregados de menor tamanho. É possível identificar que essas partículas micrométricas apresentam uma subestrutura nanométrica, dada a rugosidade presente nas suas superfícies, bem como pela presença de nanopartículas (<50 nm) e agregados das mesmas. Fahim e Sekino (2009) obtiveram nanotubos de  $\text{TiO}_2$  que apresentavam-se em molhos densos de 20-25  $\mu\text{m}$  de comprimento. Kang *et al.* (2009) obtiveram um pó de  $\text{TiO}_2$  cujas partículas apresentavam tamanho médio de 9 nm, através do processo solvotérmico.

Já o material de referência, P25 Degussa, analisado por Zhou, Ji e Huang (2012) pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, apresentava cristallitos com tamanho médio de 20 nm. Este fator contribui para a fotocatalise, pois quanto menor as partículas, maior a sua área superficial disponível para a adsorção do composto a ser degradado. Contudo, outros fatores como a composição química e a estrutura cristalina também são relevantes.

Os espectros de EDX (APÊNDICE A) foram sumarizados no gráfico apresentado na Figura 9, a seguir, que caracteriza a composição química dos pós anodizados.



**Figura 9:** Composição química obtida por EDX do  $\text{TiO}_2$  em pó sintetizado por anodização eletroquímica: PO1E (A); PO1F (B); e PO1EF (C).

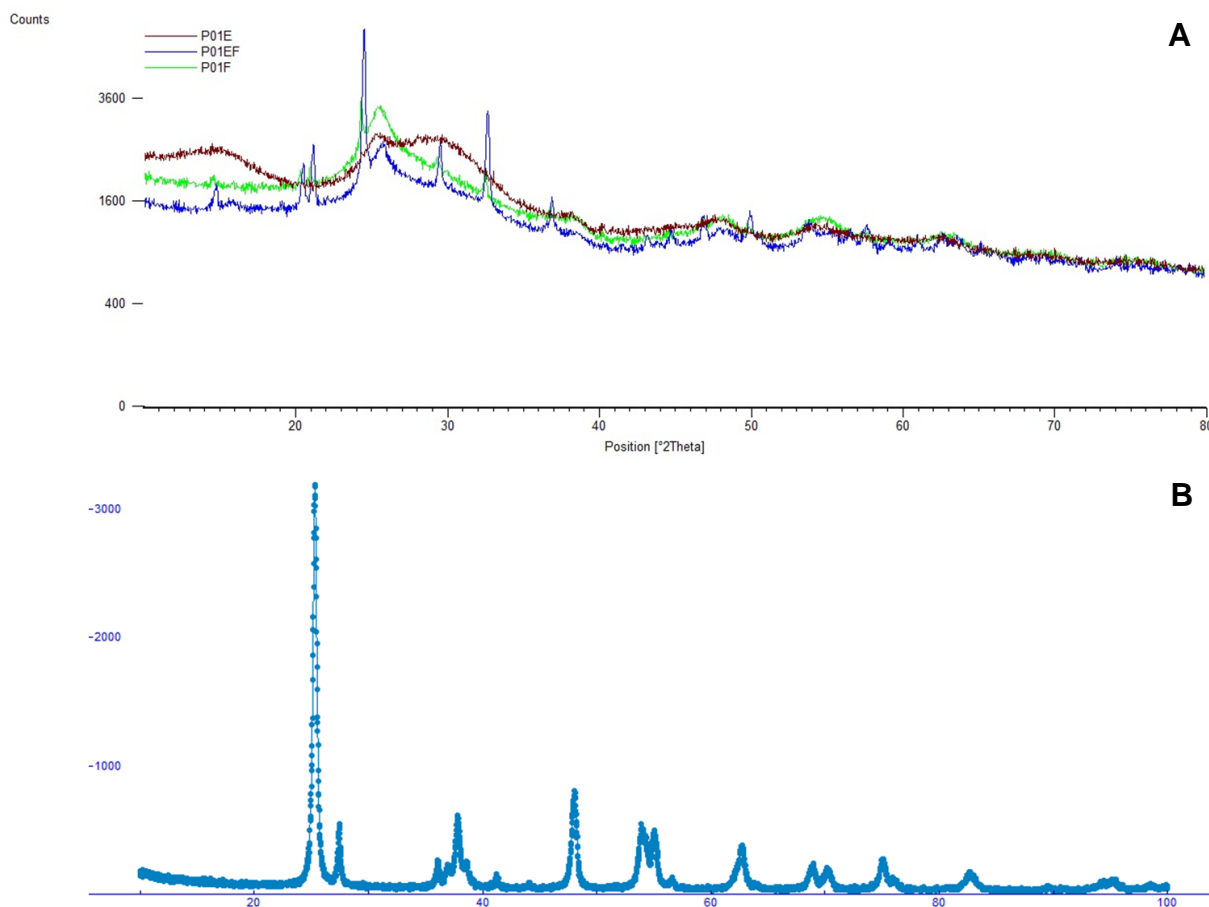
Observa-se a presença predominante dos elementos Ti, P, O, C e Na, seguido por N, Cl, Si e Al. O P e o Na foram incorporados a partir do dihidrogenofosfato de amônio e cloreto de sódio presentes no eletrólito. Contudo, para PO1E a proporção de P é maior, indicando decomposição térmica nas amostras PO1F e PO1EF, o que pode ocorrer a partir de 200 °C. Estes resultados estão em concordância com Fahim e Sekino (2009) que também obtiveram um pó que apresentou picos de sódio e de fósforo. Estes também observaram a presença de titanato de sódio, devido a impurezas provenientes do eletrólito.

O fato de haver resíduo de nitrogênio somente em PO1E pressupõe que o N pode ter permanecido como íon amônio e volatilizado como amônia durante o aquecimento. Algum resíduo de Cl ainda é visível em PO1F mesmo após sucessivas lavagens. Os resíduos de elementos estranhos ao processo de anodização como Al e Si foram contaminantes introduzidos durante a maceração. A presença de C, em todas as amostras, deve-se à fita condutora de carbono utilizada no MEV.

Em seu trabalho, Fahim e Sekino (2009) concluíram que o pó anodizado em eletrólito contendo NaCl 0,3 M tamponado com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  a pH 4,4 era menos puro que o pó anodizado em eletrólito contendo  $\text{HClO}_4$  0,1 M, devido a impurezas remanescentes.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios-X da estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ : pós anodizados (10A) e P25 DEGUSSA (10B). Observa-se que os picos largos denotam que os cristais são nanométricos conforme visualização por MEV-FEG (FIGURA 10A). Como esperado, observa-se também aumento da cristalinidade nas amostras PO1F e PO1EF, que foram submetidas ao tratamento em mufla, quando comparadas à amostra PO1E, somente seca em estufa. O difratograma referente ao P25 DEGUSSA apresenta os picos de rutilo e anatásio muito bem definidos (FIGURA 10B).

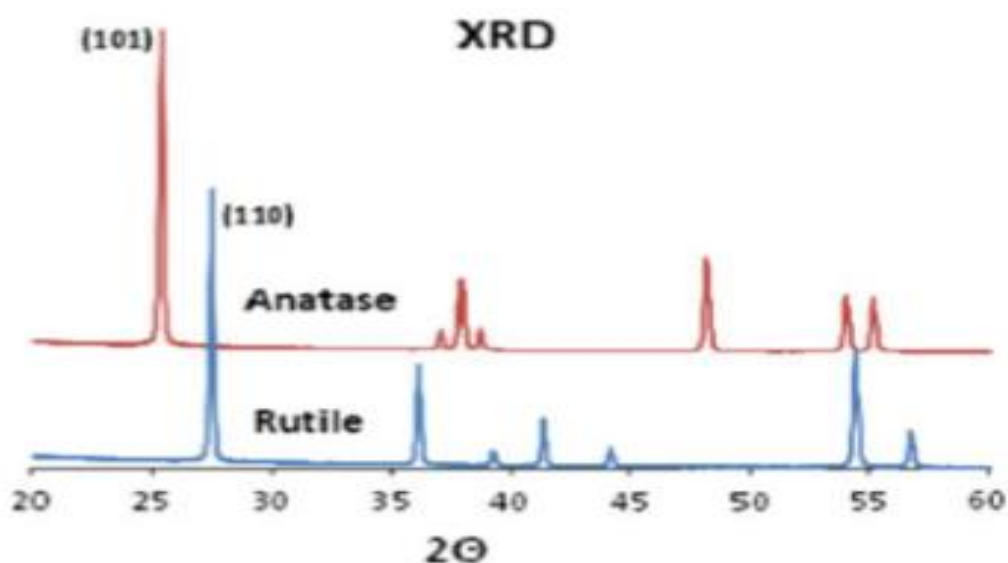


**Figura 10:** Difratogramas de raios-X do  $\text{TiO}_2$ : (A) PO1E (—), PO1F (—) e PO1EF (—); (B) P25 DEGUSSA.

Pode-se afirmar que há anatásio em todas as amostras pelo ajuste dos picos ao padrão para esta fase (código de referência PDF: 01-086-1156). Na amostra PO1E, existe um óxido com rede semelhante a da brookita (código de referência PDF: 01-076-1937), fase precursora do anatásio, porém não há como confirmar a sua presença pelo fato de os picos não estarem bem definidos. Também há uma fase notadamente mais cristalina que as demais em PO1EF, ainda não identificada, mas que provavelmente tem relação com os fosfatos encontrados na análise química por EDX. A incorporação de fosfatos, no processo de formação do pó de  $\text{TiO}_2$ , promove a estabilização da fase anatásio de acordo com a literatura. Estes dados estão em concordância com Fahim e Sekino (2009) que obtiveram um pó sem tratamento térmico com fase amorfa, e presença de anatásio para o pó tratado termicamente.

O P25 é composto por uma mistura de anatásio e rutilo. Esta mistura também foi identificada por Zhou, Ji e Huang (2012) pela técnica de difratometria de raios-X com 75% anatásio e 25% rutilo.

A seguir, é apresentado o difratograma de raios-X do  $\text{TiO}_2$  comercial P25 DEGUSSA, presente em Hanaor e Sorrel (2011), Figura 11.



**Figura 11:** Difratograma de raios-X do  $\text{TiO}_2$  nos arranjos cristalinos *anatase* (—) e *rutile* (—).  
**Fonte:** Hanaor e Sorrel (2011).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA E ADSORTIVA DO $\text{TiO}_2$

A quantificação dos fenômenos de fotodecomposição ou adsorção do PNP em diferentes pós de  $\text{TiO}_2$  em meio aquoso foi determinada por espectrofotometria UV-vis. Os dados obtidos foram tratados pela análise de variância (ANOVA) e comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, Tabela 2.

**Tabela 2:** Degradação % do PNP sob lâmpadas UV e fluorescente catalisada por pós de  $\text{TiO}_2$ : P25, PO1E, PO1F e PO1EF.

PÓ	DEGRADAÇÃO %			
	UV		FLUORESCENTE	
P25	83,28	A	35,97	B
PO1E	19,30	B C	8,26	B C
PO1F	19,52	B C	2,98	C
PO1EF	13,73	B C	-3,08	C

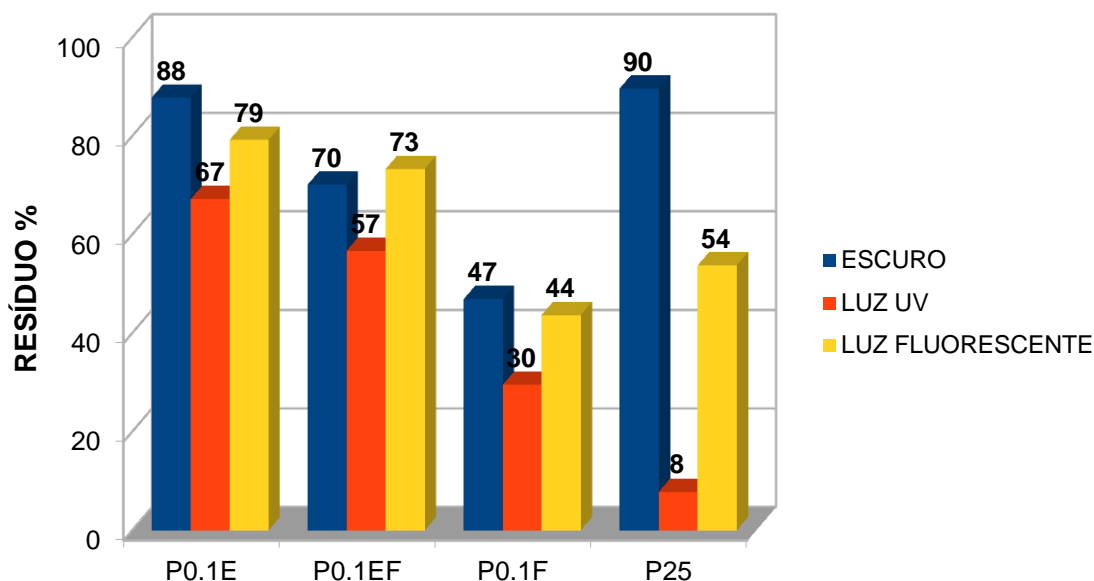
Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O P25 apresentou o melhor resultado na degradação do PNP entre os pós de  $\text{TiO}_2$  analisados. Os pós anodizados não apresentaram diferenças significativas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A contaminação do pó anodizado pode ter diminuído a sua eficiência fotocatalítica, como foi explanado por Egerton *et al.* (2005) que avaliaram o efeito do carbonato de sódio na oxidação do nitrofenol e observaram que a adição do bicarbonato de sódio pode diminuir a taxa de degradação do nitrofenol quando a reação é ativada por catalisadores via radicais hidroxilas.

O pH é outro fator importante na degradação fotocatalítica. Em meio alcalino tem-se menos eficiência que em meio ácido para a decomposição do 4-nitrofenol (FENG *et al.*, 2013). Ainda são necessários estudos complementares para se investigar os efeitos da adsorção, composição química e estrutura cristalina sobre a fotocatalise para maiores tempos de experimentação (24 horas).

Para uma maior elucidação dos resultados são apresentados na Figura 12 os percentuais residuais do PNP após os testes de degradação fotocatalítica.



**Figura 12:** Resíduo % de PNP a  $\lambda=405$  nm, após exposição sob luz UV, luz fluorescente e no escuro a 30°C/1h e centrifugação a 6000 rpm durante 20 min a 21 °C: solução aquosa de PNP 25 mg L<sup>-1</sup>.

A fotólise direta do 4-nitrofenol é muito baixa de acordo com Kang *et al.* (2009), por isso os dados percentuais foram calculados tomando-se por base a absorbância média do PNP por espectrofotometria, seguindo a seguinte fórmula:

$$\text{Resíduo \%} = (\text{Abs}_{\text{PNP-TiO}_2} / \text{Abs}_{\text{PNP}}) \times 100$$

onde:

$\text{Abs}_{\text{PNP-TiO}_2}$  é a absorbância da solução de PNP após o teste com o  $\text{TiO}_2$ ;

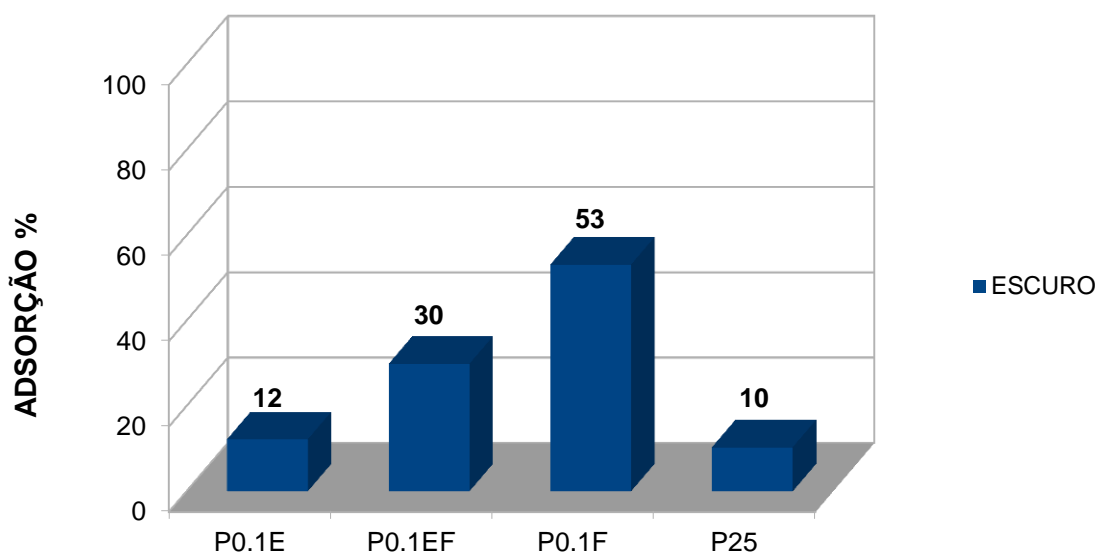
$\text{Abs}_{\text{PNP}}$  é a absorbância da solução do PNP.

O Resíduo % (FIGURA 12) apresentou uma tendência de redução em função do tratamento térmico em forno mufla para os pós anodizados, independentemente da condição de radiação empregada. Ahn *et al.* (2007) relataram que a taxa de degradação do PNP decai com o aumento do pH da solução.

Para o P25 os resultados apresentaram-se bastante diversificados. Sob luz UV, o P25 deixou 8 % de resíduo de PNP, mas 54 e 90% para luz fluorescente e

para o escuro, respectivamente. O PO1F apresentou os maiores percentuais residuais entre os pós anodizados. Os pós anodizados que receberam tratamento térmico sofreram sinterização o que diminuiu a sua área superficial. O PO1E permaneceu com suas nanopartículas desagregadas, apresentando o melhor resultado dentre os pós anodizados. López *et al.* (2011) encontraram, em seu trabalho, que a maior eficiência fotocatalítica do catalisador  $\text{TiO}_2$  na degradação do PNP ocorre quando este se apresenta em forma de nanopartículas em suspensão. As nanopartículas têm grande área superficial o que favorece a fotocatalise.

Na adsorção (FIGURA 13), processo ocorrido no escuro, o percentual de adsorção foi maior para PO1F, seguido de PO1EF e PO1E = P25, indicando que a fotocatalise (FIGURA 14) pode não ter como fator preponderante a Adsorção %. Não foi possível determinar a degradação do PNP no escuro, uma vez que não foram monitorados os seus produtos de degradação. Resultado semelhante foi descrito por Feng *et al.* (2013) que monitoraram a adsorção no escuro do 4-nitrofenol e verificaram que a diminuição na concentração do poluente foi insignificante. Também López *et al.* (2011) observaram que no escuro, mesmo com o uso do catalisador, não houve degradação significativa do 4-nitrofenol.



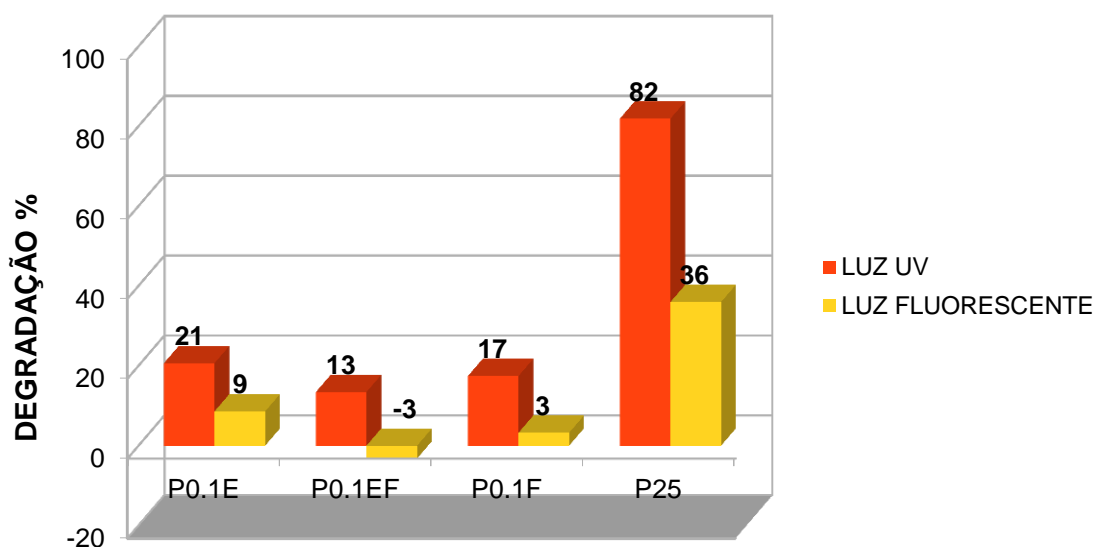
**Figura 13:** Adsorção % de PNP a  $\lambda=405$  nm, após exposição no escuro a  $30^\circ\text{C}/1\text{h}$  e centrifugação a 6000 rpm durante 20 min a  $21^\circ\text{C}$ : solução aquosa de PNP  $25\text{ mg L}^{-1}$ .

Observa-se que a alta capacidade adsortiva do PO1F não se traduziu em eficiência na decomposição do poluente. Feng *et al.* (2013) também obtiveram



resultado semelhante ao observar que, no escuro, a eficiência do catalisador composto por CdTe/TiO<sub>2</sub> foi de apenas 2% na degradação do 4-nitrofenol.

Para os resultados sob luz UV e fluorescente (FIGURA 14) foram descontados os efeitos de adsorção.



**Figura 14:** Degradação % de PNP a  $\lambda=405$  nm, após exposição sob luz UV e luz fluorescente a 30°C/1h e centrifugação a 6000 rpm durante 20 min a 21 °C: solução aquosa de PNP 25 mg L<sup>-1</sup>.

Esta análise revelou que o melhor fotocatalisador, em ambos os casos, luz UV e fluorescente, foi o P25. Do *et al.* (2005) encontraram resultado semelhante em seu trabalho, contudo, o P25 não obteve resultado tão satisfatório em luz visível. Como já foi mencionado, existem duas fases cristalinas do TiO<sub>2</sub> que são importantes na fotocatálise: anatásio e rutilo; e o P25 é uma preparação que contém ambas as fases. Dentre os pós anodizados, o PO1E foi o melhor sob luz UV e em luz fluorescente contrariamente ao que se esperava, pois não foi submetido ao tratamento térmico em mufla.

Comparando-se a radiação empregada na fotocatálise do PNP, verificou-se que a radiação UV apresentou eficiência 3 vezes superior à luz fluorescente (TABELA 3).

**Tabela 3:** Eficiência da iluminação na fotocatalise de PNP catalisada por  $\text{TiO}_2$ .

ILUMINAÇÃO	DEGRADAÇÃO
UV	33,960 <b>A</b>
FLUORESCENTE	11,031 <b>B</b>

**Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.**

Ilyas *et al.* (2011) afirmaram que a intensidade da luz excita as partículas de  $\text{TiO}_2$  para gerar os pares de buracos e, então, provocar a decomposição das moléculas de 4-nitrofenol adsorvidas no catalisador, tendo como resultado eficiente a formação de água.

## 6 CONCLUSÃO

- Foi possível obter  $\text{TiO}_2$  em forma de pó através do método de síntese via anodização eletroquímica;
- Os pós apresentaram-se nas fases amorfa e anatásio, com estruturas nanométricas de  $\sim 50$  nm de comprimento e, também, estruturas micrométricas de tamanhos variados ( $0,2$  a  $50 \mu\text{m}$ );
- A iluminação UV foi 3 vezes mais eficiente que a luz fluorescente na decomposição do PNP, sendo o P25 (referência) o melhor catalisador em ambos os casos. Entre os pós anodizados, o PO1E foi o mais promissor. O PO1F foi o material com melhor capacidade adsortiva entre os pós analisados.

## REFERÊNCIAS

AHN, W.Y. Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol with arginine-modified titanium dioxide nanoparticles. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 74, p. 103–110, 2007.

ALMEIDA, M.K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011, 97f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental)-Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

BONATTO, F. **Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio**. 2009, 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CONG, Y. *et al.* Synthesis of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanotube arrays for photoelectro-Fenton degradation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p.356-363, 2012.

DO, Y.J. *et al.* Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41. **Catalysis Today**, v. 101, p. 299-305, 2005.

EGERTON, T.A. *et al.* The effect of UV absorption on the photocatalytic oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p.799–813, 2005.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Ambient water quality criteria for nitrophenols**. Washington DC, 1980.

FAHIM, N.F.; SEKINO, T. A novel method for synthesis of titania nanotube powders using rapid breakdown anodization. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1967–1979, 2009.

FENG, H. *et al.* Visible light-induced efficiently oxidative decomposition of *p*-nitrophenol by CdTe/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 591-599, 2013.

GUPTA, S.M.; TRIPATHI, M.A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v.10, n. 2, p. 279-294, 2012.

HANAOR, D.A.H; SORREL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.

ILYAS, H. *et al.* Photocatalytic degradation of nitro and chlorophenols using doped and undoped titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011,p. 1-8, 2011.

ISLAM, S. *et al.* Photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.5, p. 483-489, 2014.

KANG, S.Z. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated with CuInS<sub>2</sub> clusters: preparation and photocatalytic activity for degradation of 4-nitrophenol. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 2972-2976, 2009.

KATAOKA, F.P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método hidrotérmico**. 2011, 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais)-Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru, 2011.

LI, M. *et al.* Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorings and nanorods on TCO substrate by potentiostatic anodization of titanium powder. **Crystal Research and Technology**, v. 46, n. 4, p. 413-416, 2011.

LÓPEZ, D. *et al.* Fotocatálisis de *p*-nitrofenol sobre películas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado. **Avances em Ciencias e Ingeniería**, v. 2, n. 4, p. 47-58, 2011. (2011)

NUNES, A.P.B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados**. 2011, 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OJANI, R. *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of 3-nitrophenol at surface of Ti/TiO<sub>2</sub> electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 1, p. 63-68, 2013.

SALES, C.G. **Apostila de caracterização: MEV, DRX e Análise Química**. João Monlevade: Faculdade de Engenharia – UEMG , 2009.

SERPONE, N.; EMELINE, A.V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **International Journal Of Photoenergy**. v. 4, p. 91-131, 2002.

SHAOQING, Y.; JUN, H.; JIANLONG, W. Radiation-induced catalytic degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, p. 1039–1046, 2010.

SILVA, W.L.; LANSARIN, M.A.; MORO, C.C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

SKOOG, D.A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo: THOMPSON, 2005.

WANG, X. *et al.* Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode for *p*-nitrophenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 547-552, 2009.

YANG, L. *et al.* High efficient photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol on a unique Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> *p*-n heterojunction network catalyst. **Environmental Science of Technology**, v. 44, p. 7641–7646, 2010.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

ZHOU, X.T.; JI, H.B.; HUANG, X.J. Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO<sub>2</sub> Degussa P25. **Molecules**, v. 17, p. 1149-1158, 2012.

ZWILLING, V. *et al.* Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 27, p. 629-637, 1999.

## **APÊNDICE**

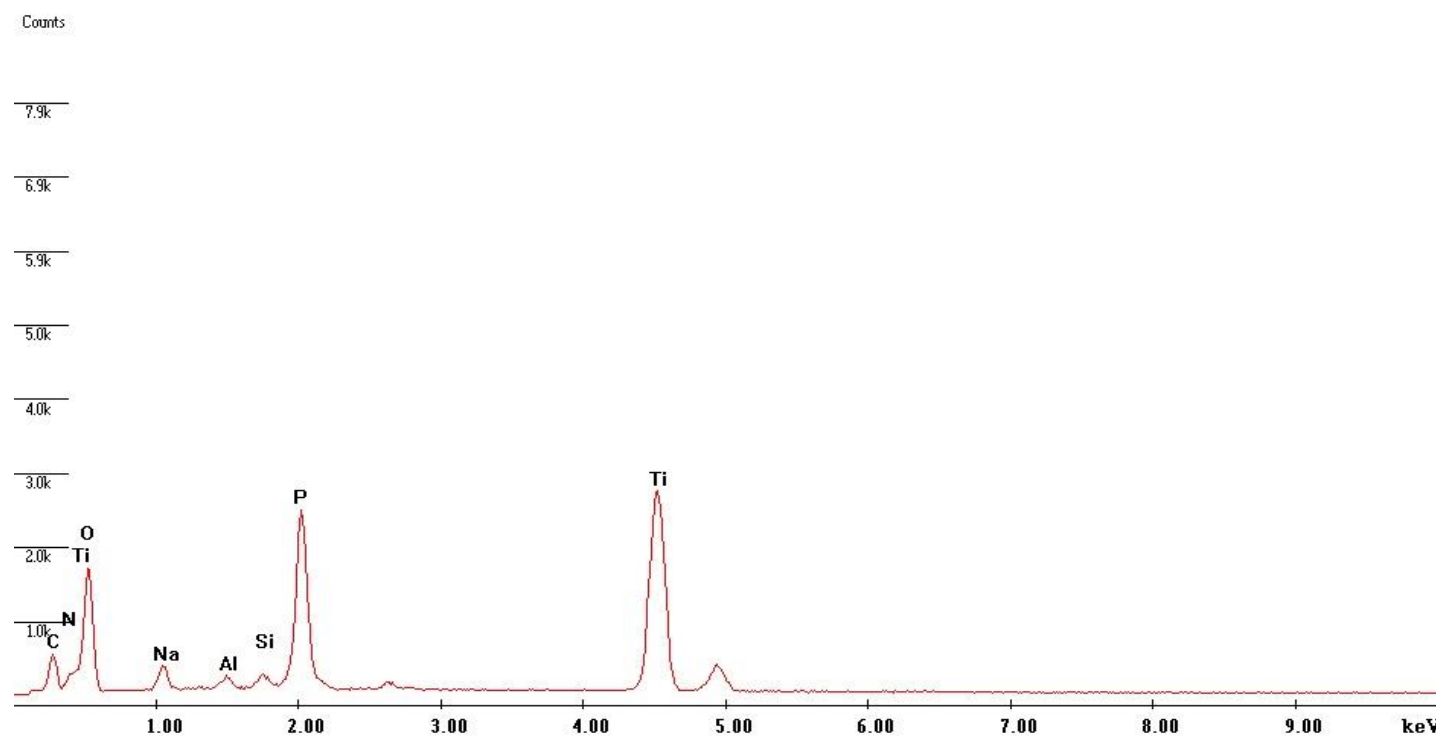
### **EDX DOS PÓS ANODIZADOS**



PO1E

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

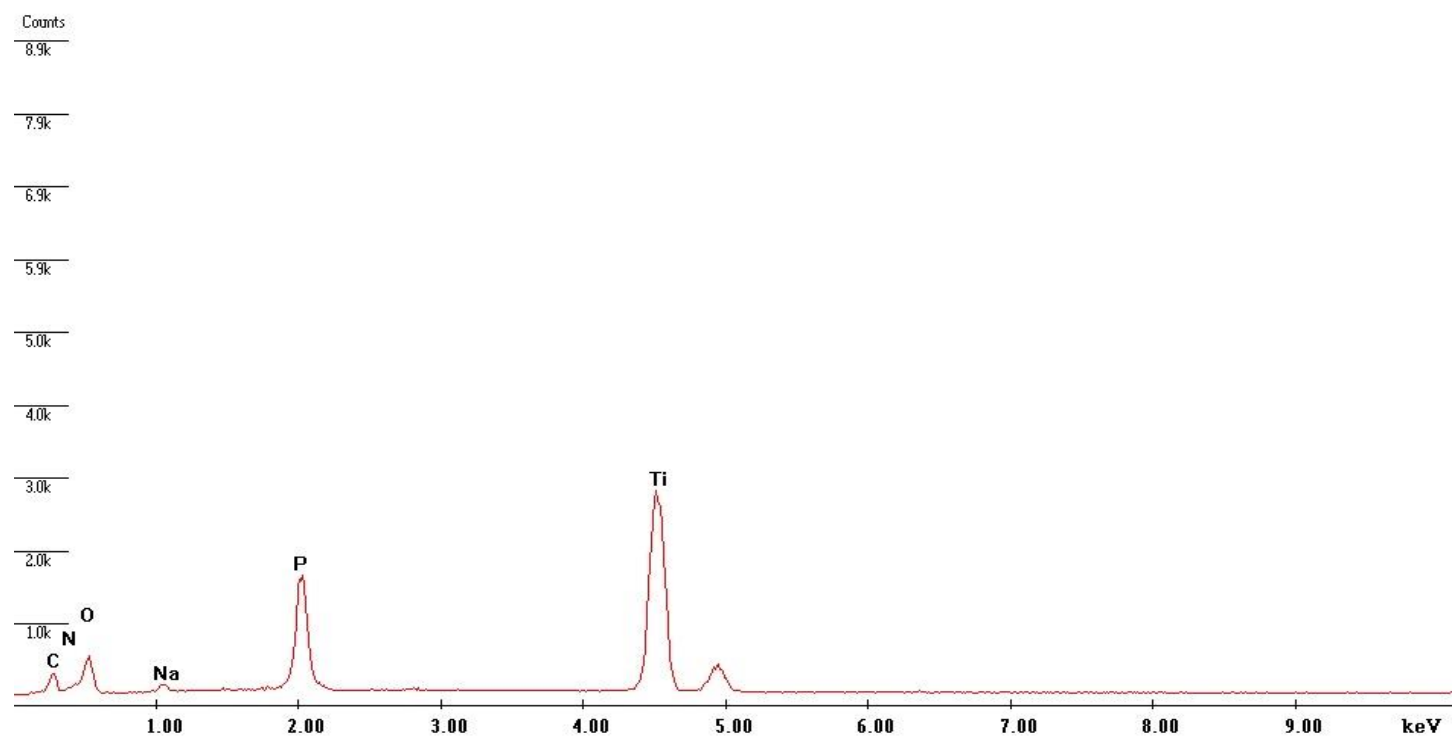


EDX 1: PO1E = Pó anodizado 30V/16 min e seco em estufa a 60 °C/1 h.

PO1EF

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

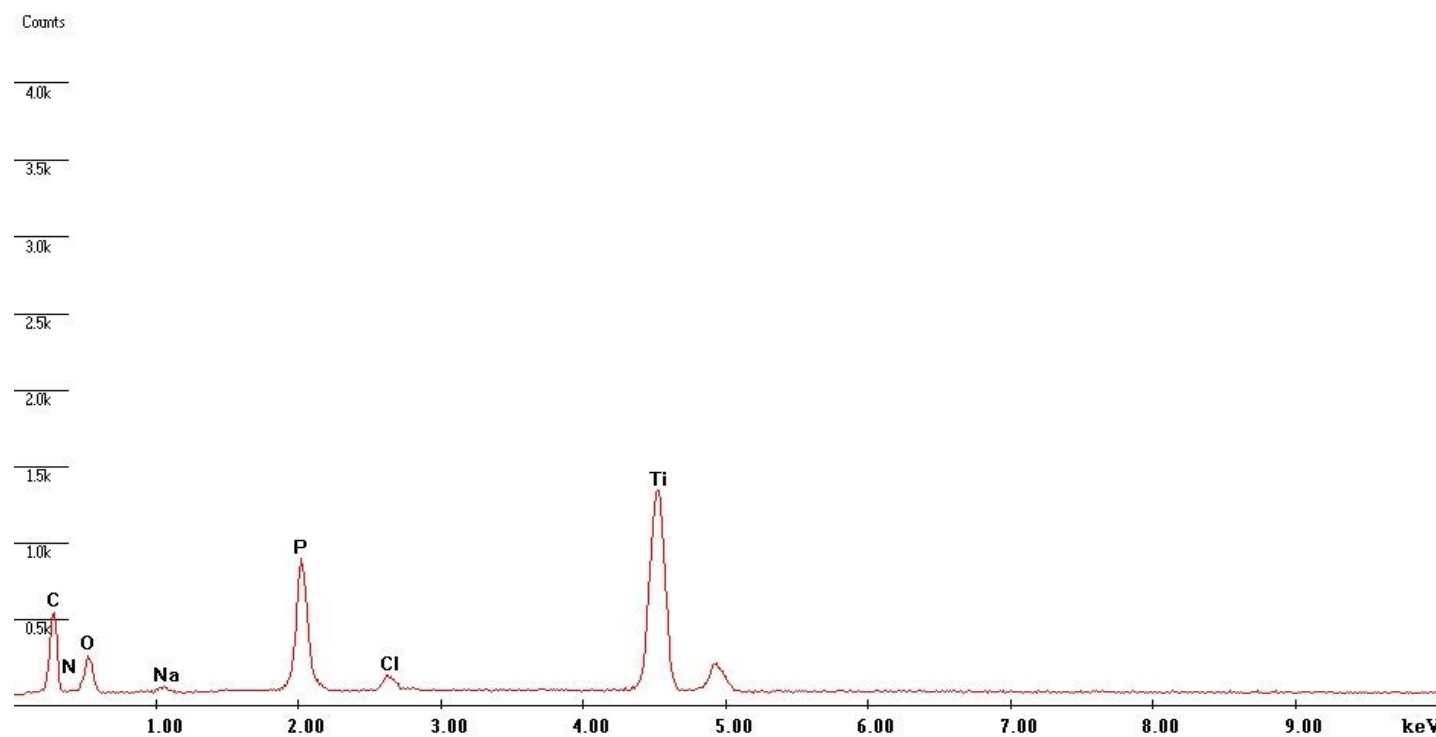


EDX 2: PO1EF = Pó anodizado 30V/16 min, seco em estufa a 60 °C/1 h e tratado termicamente a 450 °C em forno mufla.

PO1F

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



EDX 3: PO1F = Pó anodizado 30V/16 min e tratado termicamente a 450 °C em forno mufla.

